

ACTION
DES
ACIDES AMINOCINNAMIQUES
SUR LA
TRICHLOROQUINONE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Juillet 1896

PAR

Henri STÉVIGNON

Né à Chambolle-Musigny (CÔTE-D'OR)

Préparateur de Chimie générale

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

(Concours 1893-1894-1895, Médaille d'Or)

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE CHARLES BOEHM

ÉDITEUR DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

10, RUE D'ALGER 10,

1896

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER.

PROFESSEURS

MM. F. JEANJEAN (* I. P. U), DIRECTEUR	{	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (I. P. U).....	{	<i>Hist. natur. des médica- ments et Botanique.</i>
G. MASSOL (I. P. U).....		<i>Physique.</i>
F. GAY (I. P. U).....		<i>Pharmacie.</i>
C. ASTRE (A. U), chargé de cours...		<i>Chimie générale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. IMBERT, chargé du cours.....	<i>Chimie minérale.</i>
JADIN, chargé du cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours....	<i>Matière médicale.</i>
PLANCHON, agrégé.....	<i>Organographie.</i>
JADIN, agrégé.....	<i>Pharmacie galénique.</i>

AGRÉGÉS

MM. C. ASTRE (A. U).
PLANCHON (A. U).
JADIN (A. U).
IMBERT (A. U), chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. U).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. U).

NOTA.— L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Faible tribut de reconnaissance filiale.

A MON FRÈRE ET A MA SŒUR

H. STÉVIGNON.

A Monsieur ASTRE

Professeur de Chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

Hommage respectueux.

A Monsieur IMBERT

Chargé du Cours de Chimie minérale à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

H. STÉVIGNON.

A TOUS MES MAITRES
DE L'ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

A MES AMIS

H. STÉVIGNON.

ACTION
DES
ACIDES AMINOCINNAMIQUES
SUR
LA TRICHLOROQUINONE

INTRODUCTION

Schultz et Neuhofer ¹, en faisant agir l'aniline, la toluidine, la bromaniline, la nitraniline, la benzidine, la diphényline, l'amidonitrophényle et la naphtylamine sur une solution alcoolique de trichloroquinone, ont obtenu avec tous ces corps des précipités, se déposant généralement en lamelles brun foncé à reflets métalliques et se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration bleue.

Jusqu'à présent MM. Neuhofer et Schultz n'ont étudié spécialement que la combinaison résultant de l'action de la trichloroquinone sur l'aniline. Le corps qu'ils ont obtenu dans ces conditions, se présente en lamelles brun foncé à reflets métalliques, et l'analyse de ce composé les a conduits à lui attribuer

¹ D. Ch. G., tom. X, pag. 1792, et Bull. Soc. ch., tom. XXX, pag. 307.

comme formule $C^6HCl(AzHC^6H^5)_2O^2$, laquelle correspond à la dianilidomonochloroquinone et résulte de la substitution de deux groupements monovalents $(AzH-C^6H^5)'$ à deux atomes de chlore de la trichloroquinone. Comme produits accessoires, on obtient dans la préparation de ce dérivé du chlorhydrate d'aniline et de la trichlorhydroquinone.

M. Astre¹, après avoir étudié l'action des acides aminobenzoïques sur la benzoquinone, voulut s'assurer si les dérivés chlorés de ce dernier corps peuvent se comporter en présence des acides aminobenzoïques comme vis-à-vis des amines à fonction simple et fournir des dérivés résultant de la substitution de un ou deux groupements $AzHC^6H^4CO^2H$, à un ou deux atomes de chlore.

Pour arriver à ce résultat, il fit agir l'acide o-aminobenzoïque sur la trichloroquinone de la façon suivante :

Ayant fait dissoudre 6^{gr},345 (3 molécules) de trichloroquinone dans 600^{cc} d'alcool à 70° et 2^{gr},74 (2 molécules) d'acide o-aminobenzoïque dans 100^{cc} du même liquide, il mélangea les deux solutions bouillantes, le liquide obtenu prit immédiatement une coloration violacée intense et laissa déposer peu de temps après des aiguilles cristallines, dont la quantité n'augmentait pas d'une façon notable lorsqu'on chauffait dans un appareil à reflux.

M. Astre s'aperçut bientôt que le faible rendement en produit cristallisé tenait à ce qu'il était forcé d'employer une grande quantité d'alcool pour dissoudre la trichloroquinone et que, d'autre part, le produit obtenu était un peu soluble dans ce liquide.

Ayant cherché un autre dissolvant, il fut conduit à remarquer que la trichloroquinone était très soluble dans un mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique, tandis que le dérivé préparé y était fort peu soluble.

¹ Thèse de doctorat ès sciences, 1896. — C. R., tom. CXX, pag. 684 et 878.

Répétant l'expérience précédente dans les mêmes conditions, mais en employant le mélange alcool et éther acétique, il obtint, après quelques heures de chauffe, une quantité assez considérable d'aiguilles très fines. Il recueillit ce produit sur un filtre, le lava jusqu'à disparition complète de toute teinte violette et le sécha dans le vide, puis à l'étuve à 105°.

Ce composé, soumis à l'analyse, a fourni des résultats qui ont conduit à lui attribuer la formule $C^6Cl^2O^2(AzH-C^6H^4-CO^2H)^2$ qui en fait un corps résultant de la substitution de deux groupements monovalents $AzH-C^6H^4-CO^2H$ à un atome d'hydrogène et un atome de chlore de la trichloroquinone.

L'auteur fait en outre ressortir que le dérivé qu'il vient de préparer a une constitution bien différente de celle que Schultz et Neuhofer attribuent au composé qu'ils ont préparé en faisant agir l'aniline sur la trichloroquinone, ce dernier résultant de la substitution de deux groupements $AzH-C^6H^5$ à deux atomes de chlore.

Après avoir étudié le corps précédent ainsi que les propriétés et la constitution des dérivés fournis par la quinone et les acides aminobenzoïques, M. Astre conclut que les acides aminobenzoïques se comportent vis-à-vis de la benzoquinone comme les amines à fonction simple, qu'ils sont susceptibles de fournir des dérivés résultant du remplacement de un ou deux atomes d'hydrogène quinonique par un ou deux groupements monovalents $AzH-C^6H^4-CO^2H$; les dérivés bisubstitués ainsi obtenus étant susceptibles à leur tour de fournir des dérivés par substitution d'un atome d'oxygène quinonique par le groupement divalent $(Az-C^6H^4-CO^2H)''$, ce qui montre que la benzoquinone présente des caractères communs avec les dicétones.

Voulant généraliser les résultats ci-dessus indiqués, nous avons fait agir les acides aminocinnamiques sur la trichloroquinone, afin de nous assurer si ces acides se comportent comme les acides aminobenzoïques pour donner des dérivés résultant de la substi-

tution de deux groupements ($\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$), à un atome d'hydrogène et un atome de chlore de la trichloroquinone.

Nous avons préparé de plus un dérivé monosubstitué par remplacement d'un seul groupement $\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ à l'hydrogène de la trichloroquinone. Ce dérivé a une grande importance théorique, en ce qu'il fait voir que, dans le cas d'une seule substitution, c'est l'atome d'hydrogène qui est enlevé.

Poursuivant son étude de l'action des acides aminobenzoïques sur la benzoquinone, M. Astre fit voir que, si on opère en solution dans l'acide acétique cristallisable, on obtient un dérivé qui, outre la double substitution dont nous avons déjà parlé plusieurs fois, en renferme une troisième consistant dans le remplacement d'un atome d'oxygène cétonique par le groupement divalent ($\text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO}^2\text{H}$)".

Voulant nous assurer si une réaction semblable se produirait avec les dérivés chlorés de la quinone, nous avons fait agir, dans les conditions citées par M. Astre, les acides aminocinnamiques sur la trichloroquinone, et nous avons pu préparer de cette façon un dérivé trisubstitué d'une constitution analogue à celle des composés fournis par la benzoquinone.

Nous étudierons donc successivement l'action des acides ortho- et meta aminocinnamiques sur la trichloroquinone, et pour chacun de ces acides nous décrirons successivement les dérivés, bisubstitué, monosubstitué et trisubstitué. Nous n'avons pu toutefois préparer à l'état de pureté le dérivé trisubstitué correspondant à l'acide méta. Les fabricants de produits chimiques n'ont, en effet, pu mettre à notre disposition que quelques grammes de cet acide, ce qui nous a obligé d'opérer sur de très faibles quantités. Dans de telles conditions, nous sommes arrivé à un poids de produit tel qu'il nous a été impossible de purifier ce corps, et l'analyse ne nous a rien fourni d'acceptable. Il est toutefois permis de penser que, puisque ce dérivé a été obtenu en partant

de l'acide ortho, il doit probablement être possible de l'obtenir dans les mêmes conditions en partant de l'acide méta.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, nous attribuons l'anomalie que nous avons observée pour ce composé à l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvé de le purifier.

Nous nous étions naturellement proposé d'étudier également l'action de l'acide p-aminocinnamique sur la trichloroquinone ; malheureusement les fabricants de produits chimiques auxquels nous nous sommes adressé aussi bien en France qu'à l'étranger, n'ont pu nous préparer ce dernier acide.

Avant d'entrer dans l'exposé de notre travail, nous tenons à remercier tous nos maîtres de l'Ecole supérieure de pharmacie, pour leur bienveillance et leur savant enseignement.

Nous ne savons trop comment exprimer notre profonde reconnaissance à M. Astre, qui a guidé nos premiers pas dans l'étude de la chimie et qui nous a toujours prodigué ses conseils et son affection. Nous lui dédions de tout cœur ce modeste travail, qu'il nous a d'ailleurs inspiré, et, à la veille de quitter l'Ecole, nous lui promettons de conserver présent dans notre mémoire le souvenir de tout ce qu'il a fait pour nous.

Nous n'oublierons pas non plus M. Imbert, qui fut toujours pour nous un ami plutôt qu'un maître. Si nous avons remporté quelques succès à l'Ecole, c'est à lui que nous le devons en grande partie. Ne pouvant lui offrir en retour que notre reconnaissance et notre amitié, nous sommes heureux de le faire ici.

I.

Action de l'acide o-aminocinnamique sur la trichloroquinone.

a). *Acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique :*



6^{gr},345 (3 molécules) de trichloroquinone ont été dissous dans 90 centim. cubes d'un mélange à parties égales d'éther acétique et d'alcool à 70°.

D'autre part, nous avons dissous 3^{gr},260 (2 molécules) d'acide o-aminocinnamique dans 30 centim. cubes du même mélange.

Les deux solutions, de couleur jaune d'or, ont été mêlées bouillantes. Elles ont donné immédiatement un liquide fortement coloré en violet. Ce liquide, placé au bain-marie, a été chauffé pendant vingt-quatre heures dans un appareil à reflux.

Après quelques instants de chauffe, il s'est produit un précipité assez peu abondant qui s'est attaché aux parois du ballon dans lequel se faisait l'opération. Peu à peu, le liquide devint violet-rouge puis violet-noir pendant qu'il se déposa une quantité beaucoup plus considérable du précipité déjà signalé.

La chauffe étant terminée, le composé en question a été recueilli sur un filtre, puis lavé avec un mélange d'alcool à 70 et d'éther acétique qui a chassé les eaux-mères imprégnant le précipité et qui a dissous en même temps la trichloroquinone et l'acide o-ami-

nocinnamique qui auraient pu ne pas entrer en réaction. Le lavage a été prolongé jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus coloré en violet. Ce lavage s'est d'ailleurs effectué assez rapidement.

Le composé ainsi lavé a été séché, d'abord sous la cloche à vide en présence d'acide sulfurique pendant 4 jours, puis à l'étuve à 100° jusqu'à complète dessiccation.

Ce produit étant amorphe, a perdu pendant son séjour à l'étuve une quantité d'eau variable dans divers essais. Cela tient tout simplement à ce que la dessiccation s'est opérée d'une façon plus ou moins complète sous la cloche à vide. Ainsi desséché, le composé en question a été soumis à l'analyse.

Comme nous avons affaire à des dérivés chlorés, nous avons effectué tous nos dosages en brûlant la substance au moyen de chromate de plomb sec et privé par calcination préalable des traces de matières organiques qu'il pouvait contenir. Comme, d'autre part, ces mêmes dérivés contiennent de l'azote, nous avons opéré la combustion en présence de cuivre métallique destiné à réduire les composés oxygénés de ce corps. L'opération a donc été conduite de la façon suivante : Dans un tube en verre de Bohême de 1^m,20 bien sec, préalablement lavé, à l'acide nitrique, à l'eau, à l'alcool, puis enfin à l'éther et étiré ensuite en forme de baïonnette, nous avons placé les substances de la façon ci-dessous :

D'abord une colonne d'environ 10 centim. de chromate de plomb granulé sec, puis une légère couche de chromate pulvérisé destiné à retenir la matière à brûler ; par dessus cette couche le mélange du produit à analyser avec du chromate de plomb pulvérisé, et enfin nous avons achevé de remplir le tube avec du chromate granulé, sauf sur une longueur d'environ 20 centim. dans laquelle nous avons placé de la planure de cuivre, préalablement oxydée puis réduite. Les tubes absorbant de l'eau et de l'acide carbonique une fois réunis au tube à analyser, nous avons conduit celle-ci à la manière ordinaire, c'est-à-dire

chauffé successivement le cuivre, puis de proche en proche le chromate de plomb jusque vers la substance à analyser; enfin le chromate placé du côté de la partie effilée du tube, et nous avons terminé l'opération par la combustion proprement dite, que nous avons achevée dans un courant d'oxygène pur et sec.

L'analyse nous a fourni les résultats suivants pour le dérivé que nous avons isolé et purifié.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

1^{er} Essai

Poids de la substance.....	0,3217
Trouvé CO ²	0,677
Soit C.....	0,1846179
et C %.....	57,39
Trouvé H ² O.....	0,1204
Soit H.....	0,013364
et H %.....	4,15

2^e Essai

Poids de la substance..... :	0,251
Trouvé CO ² :	0,532
Soit C..... :	0,145076
et C %..... :	57,80
Trouvé H ² O..... :	0,09996
Soit H..... :	0,011055
et H %..... :	3,96

La théorie pour C⁶Cl²O³ (AzH — C⁶H⁴ — CH = CH — CO²H)² exige :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 57,71 \% \\ \text{H} &= 3,20 \%. \end{aligned}$$

Nous avons ensuite procédé au dosage de l'azote, en employant le procédé de Dumas légèrement modifié. Grâce à cette modifi-

cation, le bicarbonate de soude destiné à produire l'anhydride carbonique nécessaire au commencement et à la fin de l'opération, est remplacé par le carbonate de manganèse. On ne fait plus le vide dans le tube à analyse, mais on chasse simplement l'air qu'il contient au début de l'expérience, en chauffant le carbonate de manganèse ; l'anhydride carbonique se dégage, entraînant l'air avec lui. On laisse dégager le gaz jusqu'à ce que, recueilli dans une éprouvette contenant une solution de potasse, il soit complètement absorbable par cette dernière.

On procède alors à l'analyse à la manière ordinaire, en recueillant l'azote dans une cloche graduée placée sur la cuve à mercure et contenant une vingtaine de centimètres cubes de solution de potasse à 1, 3 de densité. Les dernières traces d'azote renfermées dans le tube à analyse sont balayées à la fin de l'opération par un courant de CO^2 produit, comme nous l'avons déjà dit, en chauffant le carbonate de manganèse.

Ainsi conduit, notre dosage d'azote nous a donné les chiffres suivants :

Dosage de l'azote.

Poids de la substance	= 0,293
Volume de l'azote recueilli	= 16 ^{cc}
	H = 754,7
	t = 20°
Azote trouvé	= 0,018086
Soit azote pour cent	= 6,17.

La théorie pour $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2 (\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H})^2$ exige :

$$\text{Az} = 5,61\%.$$

Le carbone, l'hydrogène et l'azote une fois connus, nous avons dosé le chlore dans ce même dérivé en opérant de la façon

suivante : Dans un tube en verre fusible, mais résistant, fermé par un bout, nous avons introduit la substance préalablement pesée et contenue dans un petit tube en verre ; nous avons versé sur cette substance 4 à 5 fois son volume d'acide nitrique concentré bien exempt d'acide chlorhydrique, enfin, nous avons fait tomber dans ce mélange une quantité convenable de nitrate d'argent cristallisé. Le tube une fois scellé à l'extrémité, que nous avons laissée ouverte pour l'introduction des différents produits dont il vient d'être question, a été chauffé au bain d'huile, à 180° pendant 6 à 8 heures. Nous l'avons laissé refroidir dans le bain et l'avons ouvert ensuite pour recueillir le précipité de chlorure d'argent qui s'y était formé.

Nous avons été conduit aux chiffres suivants :

Dosage du chlore.

1^{er} Essai

Poids de la substance..... :	0,279
Trouvé chlorure d'argent..... :	0,168
Soit chlore..... :	0,04156
Et chlore %..... :	14,89

2^e Essai

Poids de la substance..... :	0,221
Trouvé chlorure d'argent..... :	0,128
Soit chlore..... :	0,03166
Et chlore %..... :	14,32

La théorie pour $C^6Cl^2O^2 (AzH - C^6H^4 - CH = CH - CO^3H)^2$ exige :

$$Cl = 14,22\%$$

En résumé, les différents dosages auxquels nous nous sommes

livré nous ont fourni les résultats ci-dessous que nous croyons devoir rapprocher les uns des autres :

	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	Théorie
Carbone.....	57,39	57,80	57,71
Hydrogène....	4,15	3,96	3,20
Azote.....	6,17		5,61
Chlore.....	14,89	14,32	14,22

De ces analyses il ressort que le produit en question a pour formule $C^6Cl^2O^2(AzH-C^6H^4-CH=CH-CO^2H)^2$, c'est-à-dire qu'il résulte de la substitution dans la trichloroquinone de l'atome d'hydrogène restant et d'un atome de chlore par deux groupements monoatomiques $(AzH-C^6H^4-CH=CH-CO^2H)^1$, et en suivant le mode d'appellation indiqué par M. Astre¹ pour les dérivés aminés qu'il a préparés en faisant agir les acides aminobenzoïques sur la benzoquinone et la trichloroquinone, nous nommerons ce composé acide dichloroquinone di-o-aminocinamique.

La constitution du dérivé que nous venons de préparer apporte une confirmation nouvelle aux résultats déjà obtenus et démontre une fois de plus que l'introduction du carboxyle COOH dans les composés aminés change complètement le mode d'action de ces dérivés sur la trichloroquinone. En effet Schultz et Neuhofer ont, comme nous l'avons vu, en faisant agir l'aniline sur la trichloroquinone, obtenu un corps ayant pour formule $C^6ClO^2H(C^6H^5-AzH)^2$ et résultant de la substitution dans la trichloroquinone de deux groupements monoatomiques $(C^6H^5-AzH)^1$ à deux atomes de chlore de ce composé.

Le corps que nous avons préparé se présente, pris en masse, sous l'aspect d'une poudre brune à reflets verdâtres. Examiné au microscope, il apparaît constitué par des lamelles jaunes ne présentant aucune forme cristalline bien déterminée.

¹ Thèse de doctorat ès Sciences, 1896.

Il est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, la ligroïne et l'oxyde d'éthyle. Peu soluble dans l'alcool, l'éther acétique et l'acide acétique. Très soluble dans les alcalis, avec lesquels il donne des sels et dans l' SO^4H^2 concentré, dans lequel il se dissout sans décomposition en donnant une liqueur fortement colorée en violet, d'où l'eau le reprécipite sous forme de flocons brun-jaunâtres.

Chauffé au-dessus de 300° , ce composé, se détruit, avant de fondre; il nous a, par suite, été impossible de déterminer son point de fusion.

b. *Acide trichloroquinone-o-aminocinnamique*. — $\text{C}^6\text{Cl}^3\text{O}^2$, $\text{AzH}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$. — Les eaux mères violacées, ayant laissé précipiter le composé bisubstitué dont il vient d'être question, ont été évaporées à siccité au bain-marie, elles ont donné un résidu noirâtre plus ou moins visqueux qui a été traité par l'alcool à 70° , afin de laisser comme résidu l'acide dichloroquinone-di-o-aminocinnamique qu'il pouvait renfermer. Cette solution alcoolique, fortement colorée en rouge violacé, a été également évaporée à siccité au bain-marie, elle a laissé un résidu noir très dur pendant que, sur les parois du vase, se déposaient des lamelles blanches brillantes inodores réduisant à froid le nitrate d'argent et constituées probablement par de la trichlorhydroquinone. Le résidu laissé par l'évaporation de l'alcool a ensuite été épuisé par l'eau distillée bouillante pendant plusieurs jours, afin de le débarrasser de l'excès de trichloroquinone ou d'acide aminocinnamique qu'il pouvait renfermer.

Ainsi lavé, ce produit a été séché dans le vide en présence de l'acide sulfurique, puis à l'étuve à 100° et enfin soumis à l'analyse en suivant les méthodes déjà indiquées.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance.....	: 0,2278
Trouvé CO ²	: 0,401
Soit C.....	: 0,109352
et C°/o.....	: 48,003
Trouvé H ² O.....	: 0,056
Soit H.....	: 0,00522
et H°/o.....	: 2,73

La théorie pour C⁶Cl³O²AzH — C⁶H⁴ — CH = CH — COH²
exige :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 48,32\% \\ \text{H} &= 2,14\% \end{aligned}$$

Dosage de l'azote.

Poids de la substance	= 0,510
Volume d'azote recueilli	= 16 ^{cc} ,5
H	= 756,2
t	= 30°
Azote trouvé	= 0,017797
Azote pour cent	= 3,49,

La théorie pour C⁶Cl³O²AzH — C⁶H⁴ — CH = CH — CO²H
exige :

$$\text{Az} = 3,75\%.$$

Dosage du chlore.

1^{er} Essai

Poids de la substance.....	: 0,2405
Trouvé chlorure d'argent.....	: 0,284
Soit chlore.....	: 0,07025
et chlore pour cent.....	: 29,14

Dosage du chlore.

2° Essai

Poids de la substance.....	: 0,220
Trouvé chlorure d'argent.....	: 0,260
Soit chlore.....	: 0,06432
et chlorure pour cent.....	: 29,22

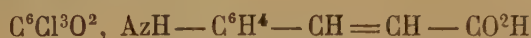
La théorie exige :

$$\text{Cl} = 28,59\%.$$

Nous condenserons les résultats de ces différents dosages dans le tableau suivant :

	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	Théorie
Carbone.....	48,003		48,32
Hydrogène.....	2,73		2,14
Azote.....	3,49		3,75
Chlore.....	29,14	29,22	28,59

Ces analyses nous permettent de conclure que le composé en question a pour formule :



et qu'il provient de la substitution dans la trichloroquinone de l'atome d'hydrogène restant par le groupement monovalent $(\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H})'$, nous l'appellerons par suite : acide trichloroquinone-o-aminocinnamique.

Ce corps se présente sous la forme d'une poudre amorphe, brillante, de couleur noire, se transformant en une masse très molle vers 55°.

Il est insoluble dans le benzène, la ligroïne et l'eau froide, légèrement soluble dans l'eau bouillante et le chloroforme,

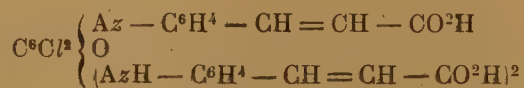
soluble dans l'oxyde d'éthyle et l'éther acétique, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique et enfin l'acide sulfurique, avec lequel il donne une liqueur fortement colorée en brun, d'où l'eau le reprécipite sous forme de flocons de même couleur.

Ce dérivé de monosubstitution offre une certaine importance théorique, car il fait voir que, si une seule substitution a lieu dans la trichloroquinone, elle se fait aux dépens du seul atome d'hydrogène que renferme ce corps. Ce résultat était à prévoir, puisque, dans le cas d'une double substitution, il y a, comme nous l'avons vu, enlèvement de l'atome d'hydrogène et de l'un seulement des atomes de chlore. On pouvait donc prévoir que le départ du chlore n'avait lieu que parce que la trichloroquinone ne renfermait pas un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène.

La composition du dérivé monosubstitué que nous venons de préparer est encore un fait de plus pour affirmer la différence d'action sur la trichloroquinone des acides aminés d'une part et des amines à fonction simple d'autre part, différence qui tient évidemment à la présence de la fonction acide dans les premiers de ces composés.

Il eût été intéressant d'essayer l'action des acides aminocinnamiques sur la dichloro et la monochloroquinone, pour s'assurer si les seuls atomes d'hydrogène étaient remplacés et si le chlore était respecté; le temps nous a manqué pour procéder à ces essais.

c). *Acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique o-imidocinnamique.*



Lorsqu'on fait dissoudre 8^{gr}, 150 (1 molécule) d'acide o-aminocinnamique dans 150 centim. cubes d'acide acétique cristallisable d'une part, et 3,525 (1/3 de molécule) dans 50 centim. cubes

du même liquide, puis qu'on mêle les deux solutions bouillantes, elles prennent immédiatement une coloration rouge brun très intense.

Nous avons placé ce liquide dans un appareil à reflux et nous l'avons chauffé pendant trois jours au bain-marie. Après quelques minutes de chauffe, on aperçoit au bord du liquide, sur les parois du ballon, un dépôt qui devient très abondant au bout de deux à trois jours. Ce précipité, recueilli sur un filtre, lavé avec de l'acide acétique cristallisable, puis avec de l'acide acétique au 1/10 a été séché dans les conditions que nous avons indiquées pour les dérivés déjà étudiés. Un dosage de chlore dans ce produit nous a fait voir que nous avions affaire à de l'acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique, c'est-à-dire au composé qui s'est déjà déposé lorsque nous avons opéré dans le mélange éther acétique et alcool.

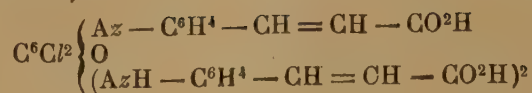
Les eaux-mères acétiques renfermant en solution le produit que nous voulons isoler possèdent une forte coloration brune. Elles ont été évaporées à siccité au bain-marie, et le résidu de l'évaporation a été épuisé pendant sept à huit jours à l'eau bouillante, qui a enlevé l'excès de trichloroquinone et d'acide aminocinnamique ayant pu ne pas entrer en réaction.

Ce corps ainsi purifié a été séché dans le vide en présence de $\text{I'SO}^4\text{H}^2$, puis à l'étuve à 100° pendant six à sept heures et enfin soumis à l'analyse, qui a donné en centièmes les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance..... :	0,2744
Trouvé CO^2 :	0,62597
Soit C..... :	0,171719
Et C %..... :	62,08
Trouvé H^2O :	0,0883
Soit H..... :	0,009801
Et H %..... :	3,74

La théorie pour :



exige :

$$\text{C} = 61,49 \%$$

$$\text{H} = 3,57 \%$$

Dosage de l'azote.

Poids de la substance = 0,377

Volume d'azote recueilli = 24^{cc}

H = 755

t = 25°

Azote trouvé..... = 0,026564

Soit azote %..... = 7,04

La théorie demande :

$$\text{Az} = 6,52 \%$$

Dosage du chlore.

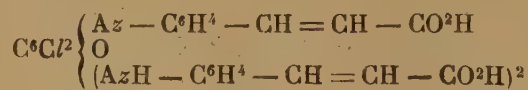
Poids de la substance..... : 0,271

Trouvé chlorure d'argent..... : 1,121

Soit chlore..... : 0,02993

et chlore pour cent..... : 11,04

La théorie pour :



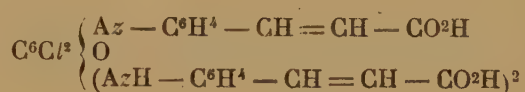
exige :

$$\text{Cl} = 11,02 \%$$

Comme pour les corps précédents, nous croyons utile, pour la clarté du sujet, de réunir ces différents résultats dans un tableau qui montrera d'un seul coup d'œil la composition du produit analysé :

		Théorie
Carbone.....	62,08	61,49
Hydrogène.....	3,74	3,57
Azote.....	7,04	6,52
Chlore.....	11,04	11,02

Ces chiffres montrent qu'on doit attribuer à ce composé la formule suivante :



En nous conformant au mode d'appellation indiqué par M. Astre¹, nous nommerons ce corps : acide dichloroquinone di-ortho-aminocinnamique o-imidocinnamique. Il est facile de voir qu'il résulte de la substitution de deux groupements $(\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H})'$ à l'hydrogène et à un atome de chlore de la trichloroquinone, ce premier composé ayant en outre subi une 3^e substitution par remplacement d'un atome d'oxygène cétonique par le groupement divalent $(\text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H})''$.

Le dérivé que nous venons de préparer se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe brun-rougeâtre insoluble dans la benzine et la ligroïne à peu près insoluble dans l'eau et le chloroforme, soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique ; très soluble dans l'acide acétique et dans l'acide sulfurique concentré, avec lequel il donne une coloration rouge-violacé mais d'où l'eau ne le reprécipite pas.

Ce corps, chauffé vers 350°, se détruit sans fondre en donnant un charbon volumineux et très léger.

¹ Thèse de doctorat ès sciences, 1896, pag. 14.

II.

Action de l'Acide méta-aminocinnamique sur la trichloroquinone.

a) *Acide dichloroquinone-di-m.-aminocinnamique.*



Comme dans le cas de l'acide ortho-aminocinnamique, nous avons dissous d'une part 6^{gr},345 (3 molécules) de trichloroquinone dans 90 centim. cubes d'un mélange à parties égales d'alcool à 70° et d'éther acétique. D'autre part, nous avons également dissous dans 30 centim. cubes du même mélange 3,260 d'acide m.-aminocinnamique (2 molécules).

Ces deux solutions, faites à chaud, présentent chacune une coloration jaune rougeâtre ; elles ont été mélangées bouillantes et ont donné immédiatement un liquide violacé qui n'a pas tardé à laisser précipiter une quantité très abondante du composé que nous voulions isoler. Le mélange, chauffé dans un appareil à reflux pendant vingt-quatre heures, n'a pas laissé déposer une nouvelle quantité de ce dérivé. Nous en avons conclu que la réaction s'était opérée brusquement, ce qui n'a pas lieu, comme nous l'avons vu, avec l'acide ortho, qui demande 24 à 36 heures de chauffe.

Nous avons remarqué de plus que le rendement en précipité

était beaucoup plus considérable avec l'acide méta qu'avec l'acide ortho.

Ce précipité, recueilli sur un filtre, a été purifié par des lavages prolongés au moyen du mélange alcool et éther acétique; le lavage a été extrêmement long, il n'a pas demandé moins de huit jours. Lorsque les eaux de lavage n'ont plus acquis aucune coloration violette, nous avons séché le produit sous la cloche à vide, puis à l'étuve de Gay-Lussac, et nous l'avons soumis à l'analyse, qui nous a donné les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Poids de la substance..... :	0,2818
Trouvé CO ² :	0,5906
Soit C..... :	0,161072
Et C %..... :	57,16
Trouvé H ² O..... :	0,088
Soit H..... :	0,009777
Et H %..... :	3,46

La théorie pour C⁶Cl²O² (AzH — C⁶H⁴ — CH = CH — CO²H)² demande :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 57,71 \\ \text{H} &= 3,20. \end{aligned}$$

Dosage de l'azote.

Poids de la substance	= 0,317
Volume d'azote recueilli — 18 ^{cc}	
	H = 758,7
	t = 24°
Soit azote	= 0,0198448
et azote pour cent	= 6,25

La théorie pour $C^6Cl^2O^2(AzH - C^6H^4 - CH = CH - CO^2H)$, exige :

$$Az = 5,61\%.$$

Dosage du chlore.

Poids de la substance.....	0,200
Trouvé chlorure d'argent.....	0,100
Soit chlore.....	0,02696
et chlore pour cent.....	13,48

La théorie demande :

$$Cl = 12,22\%.$$

En résumé, le composé analysé nous a fourni les résultats suivants que nous rapprochons les uns des autres :

		Théorie
Carbone.....	57,76	57,71
Hydrogène.....	3,46	3,20
Azote.....	6,25	5,61
Chlore.....	13,48	14,22

Ces analyses montrent d'une façon très nette que nous avons, comme dans le cas de l'acide ortho-aminocinnamique, un dérivé résultant de la substitution de deux groupements monovalents $(AzH - C^6H^4 - CH = CH - CO^2H)'$ à un atome d'hydrogène et un atome de chlore de la trichloroquinone ; nous l'appellerons donc acide dichloroquinone-di-m-aminocinnamique. Ce composé affecte la forme d'une poudre amorphe de couleur marron assez foncé, quoique plus claire toutefois que celle du dérivé correspondant fourni par l'acide ortho. Au microscope, il se présente sous forme de lamelles jaunâtres, ne rentrant dans aucun système cristallin.

L'acide dichloroquinone di-m-aminocinnamique est insoluble

dans l'eau, l'acide acétique, le benzène, la ligroïne et le chloroforme, légèrement soluble dans l'éther acétique et dans l'alcool. Très soluble dans les alcalis et dans l'acide sulfurique, avec lequel il donne une liqueur fortement colorée en rouge violacé d'où l'eau le reprécipite sous forme de flocons jaune brun.

b) Nous avons essayé de préparer, en partant de l'acide m-aminocinnamique, le dérivé monosubstitué et dérivé bisubstitué; toutefois, vu la faible quantité de cet acide dont nous avons pu disposer, il a été tout à fait impossible d'obtenir ces dérivés à l'état de pureté. Nous avons recueilli en effet 0,35 à 0,40 centigr. de chacun de ces produits, et il est facile de concevoir que dans de telles conditions la purification ne pouvait pas s'effectuer d'une façon convenable. Toutefois, il est à peu près certain que dans de meilleures conditions on obtiendrait ces dérivés tout aussi facilement avec l'acide qui nous occupe qu'avec son isomère l'acide ortho.

La préparation du dérivé monosubstitué nous avait fourni un corps assez semblable comme aspect à l'acide trichloroquinone-o-aminocinnamique; comme lui il constituait une masse noire, très dure à la température ordinaire et fondant au-dessous de 100°, il était insoluble dans l'eau froide, un peu dans l'eau chaude, peu soluble dans la ligroïne et le chloroforme, soluble dans le benzène, très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique.

Nous avons employé la totalité de ce que nous possédions à faire un dosage de chlore. Ce dosage nous a montré que nous avions affaire à un produit très riche en chlore, la quantité qu'il contenait dépassait même de 3% la quantité théorique réclamée par l'acide trichloroquinone m-aminocinnamique, ce que nous croyons pouvoir attribuer à la présence dans ce produit d'un excès de trichloroquinone, c'est-à-dire à un défaut de purification. Il y a donc beaucoup de probabilité pour qu'on puisse préparer ce dérivé avec l'acide m-aminocinnamique.

Quant au dérivé trisubstitué, nous avons essayé de le préparer en opérant comme dans le cas de l'acide ortho, c'est-à-dire en solution dans l'acide acétique cristallisable. Au moment où nous avons fait le mélange des deux liqueurs, le liquide s'est coloré en rouge brun, et il s'est formé immédiatement un précipité tellement abondant que le tout s'est pris en masse; ce précipité n'a pas augmenté après 24 heures de chauffe dans un appareil à reflux.

Nous avons séparé le précipité par filtration, et nous l'avons lavé à l'acide acétique cristallisable, puis à l'acide acétique au 1/10 jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. Dans ce produit, séché comme à l'ordinaire, nous avons fait un dosage de chlore qui nous a fait voir que, comme dans le cas de l'acide ortho-aminocinnamique, le composé qui se déposait ainsi en liqueur acétique était l'acide dichloroquinone-di-aminocinnamique, c'est-à-dire le même que celui qui se dépose lorsqu'on opère en présence du mélange alcool et éther acétique. Toutefois dans ce dernier cas on obtient un corps de couleur toujours beaucoup plus foncée que dans le cas de la solution acétique.

Les eaux-mères acétiques, ayant laissé déposer le précipité d'acide dichloroquinone di-m-aminocinnamique, ont été évaporées à siccité, mais on conçoit que, puisque l'opération avait fourni une grande quantité de précipité, il ne devait rester que peu de chose en solution.

C'est, en effet, ce que nous avons observé, car il ne nous a pas été possible d'obtenir de cette façon plus de 0^{gr},250 de produit. On conçoit que la purification ne puisse être opérée convenablement dans de telles conditions, et en effet bien qu'ayant essayé d'effectuer des lavages prolongés à l'eau bouillante nous n'en avons pas moins obtenu une poudre brun chocolat dans laquelle la quantité de chlore n'était pas du tout en rapport avec celle

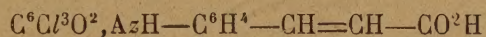
qu'elle aurait dû contenir si nous avions eu affaire à l'acide dichloroquinone di-m-aminocinnamique-m-imidocinnamique.

Nous aurions voulu préparer, avec l'acide para-aminocinnamique, les mêmes dérivés de substitution qu'avec les acides ortho et méta, mais, comme nous l'avons fait savoir au commencement de ce travail, les divers fabricants de produits chimiques auxquels nous nous sommes adressé n'ont pu nous préparer cet acide.

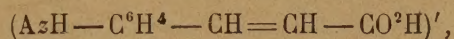
CONCLUSIONS

L'acide ortho-aminocinnamique en agissant sur la trichloroquinone est susceptible de donner des dérivés de substitution et nous avons pu obtenir :

1° L'acide trichloroquinone-o-aminocinnamique :

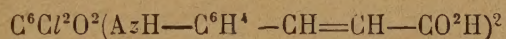


résultant de la substitution dans la trichloroquinone de l'atome d'hydrogène par le groupement monovalent :



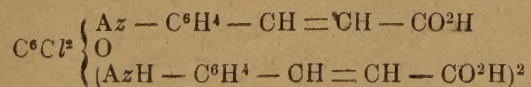
Nous avons fait connaître l'importance théorique qu'il fallait accorder à ce composé ;

2° L'acide dichloroquinone-di-o-aminocinnamique :

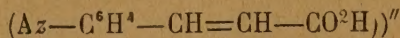


résultant de la substitution dans la trichloroquinone de l'atome d'hydrogène et d'un des atomes de chlore par deux groupements monovalents $(\text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H})'$,

3° L'acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique-o-imido cinnamique,

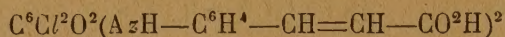


résultant de la substitution dans le composé précédent d'un atome d'oxygène quinonique par le groupement divalent :



L'acide m-aminocinnamique nous a fourni dans les mêmes conditions :

1° L'acide dichloroquinone-di-m-aminocinnamique :



isomère de celui que nous a donné l'acide ortho ;

2° Il nous a permis de soupçonner la possibilité de préparer avec lui l'acide trichloroquinone méta aminocinnamique.

Nous croyons devoir tirer de ce travail les conséquences suivantes :

I. Il existe une différence très nette entre l'action des acides aminés et celle des amines à fonction simple, sur la trichloroquinone.

II. L'existence de l'acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique o-imido-cinnamique confirme les expériences déjà faites avec les acides aminobenzoïques et la quinone. Elle est une nouvelle preuve à l'appui de l'opinion d'après laquelle la benzoquinone doit être considérée comme une dicétone.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 15 juillet 1896.

Pour le Recteur,

L'inspecteur d'Académie délégué,

J. YON.

Vu :

Montpellier, le 15 juillet 1896.

Le Directeur,

F. JEANJEAN

PRÉPARATIONS

1. Acide trichloroquinone o-aminocinnamique.
 2. Acide dichloroquinone-di-o-aminocinnamique.
 3. Acide dichloroquinone di-o-aminocinnamique-o-imidocinnamique.
 4. Acide dichloroquinone di-m-aminocinnamique.
 5. Chromate de plomb fondu.
 6. Cuivre réduit par l'hydrogène.
 7. Potasse à l'alcool.
 8. Acide sulfurique pur.
-

